

機能性 共役ユニットを有するフタロシアニン類の 合成と性質

| | |
|--------|---|
| 著者 | 橋本 直明 |
| 号 | 54 |
| 学位授与機関 | Tohoku University |
| 学位授与番号 | 理博第2633号 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/56877 |

| | |
|-----------|---|
| 氏名・(本籍) | はし もと なお あき 橋 本 直 明 |
| 学 位 の 種 類 | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 理 博 第 2 6 3 3 号 |
| 学位授与年月日 | 平 成 23 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |
| 研究科, 専攻 | 東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻 |
| 学位論文題目 | 機能性 π 共役ユニットを有するフタロシアニン類の合成と性質 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 小 林 長 夫 教 授 宇 田 聡 教 授 山 下 正 廣 |

論 文 目 次

| | |
|--|-----|
| 第一章 序論..... | 1 |
| 第二章 脱窒素環付加反応を利用した新規 phthalocyanine- C_{60} 複合体..... | 19 |
| 第三章 VOtribenzotetraazachlorin- C_{60} 複合体の合成と性質 | 71 |
| 第四章 還元を用いた tribenzotetraazachlorin- C_{60} 複合体の電子状態の研究 | 83 |
| 第五章 新規 trinaphthotetraazachlorin- C_{60} 複合体の合成と性質..... | 97 |
| 第六章 光スイッチングユニットを持つ phthalocyanine の合成と性質 | 109 |
| 第七章 総括..... | 133 |
| 引用文献..... | 135 |

論 文 内 容 要 旨

フタロシアニン (Pc) とは 18π 電子系を有する平面分子で、その電子構造特性、合成の容易さなどから機能性色素として多くの分野で用いられている。Pc の研究においては、電子構造を高精度に制御することが新規の機能性の探索や既存の機能性の向上を図る上で非常に重要であり、従来では、置換基の変更、環縮小や環拡大、低対称化などの π 系骨格の変更などの方法が数多く研究されてきた。しかし、近年では、コア原子の変換や、中心骨格そのものを変化させるなどの、より挑戦的な電子構造制御法が模索されている。その中で、当研究室ではフラーレン (C_{60}) と Pc の LUMO のエネルギーが近いことから、それらを近接複合化することにより分子軌道の相互作用が生じ、色素特性に影響を与えると考えた。そして、 C_{60} を Pc の類縁体である tribenzotetraazachlorin (TBTAC) に直接結合した複合体 (TBTAC- C_{60} 複合体) の合成に成功し、両ユニットの MO のミキシングに起因する新規な電子構造をとることを見出した。また、この複合体では電子求引性置換基を導入することにより TAC 部位の MO エネルギーが安定化し、MO のミキシングが解けることも明らかにした。よって、この MO 間相互作用の仕方は Pc 類縁体の構造や接合部位

の違いにより変化する可能性がある。また、このような新規電子制御法に対して、実測を用いた MO 相互作用の更なる解明、知見の獲得も重要な課題である。本論文では、上記のことを踏まえ、①様々な構造をもつ Pc 類縁体- C_{60} 複合体の合成とその物性、特に電子構造についての研究。②実測による MO 相互作用の解明。これら 2 通りの方法から MO 相互作用について理解を深めることを目的とした。また、これまで、一分子中で MO 相互作用を ON-OFF スwitching させた報告例はないことから、発展研究として相互作用の ON-OFF スwitching 能を有する複合体の合成とスitching による相互作用の制御に挑戦した。

第二章では脱窒素環付加反応を参考にし、TBTAC- C_{60} 複合体とは異なる Pc 骨格、接合部位を有する複合体 (Pc- C_{60} 複合体、Pc- $(C_{60})_2$ 複合体) を設計・合成することに成功した。Pc- C_{60} 複合体について、分光学的測定、電気化学測定、分子軌道計算の結果から、 C_{60} の近接化による Pc の電子構造の変化について、MO のミキシングによる分子全体に非局在化した新規 MO の形成、置換基効果による軌道エネルギーの安定化、という 2 つの効果を明らかにした。また、分子軌道計算、電気化学測定、酸化還元種の吸収スペクトル、蛍光・過渡吸収スペクトルの結果から、この複合体の電子構造、特に LUMO が外部環境に非常に敏感であることを見出した。更に、Pc- $(C_{60})_2$ 複合体についてその性質を明らかにした。分光学的測定、分子軌道計算の結果から Pc- $(C_{60})_2$ は $(C_{60})_2$ ユニットのエネルギー安定化のため Pc と C_{60} の相互作用は起こらないことが明らかとなった。また、電気化学測定から電子受容能の増加を明らかにした。

第三章では中心金属に VO をもつ TBTAC- C_{60} 複合体の合成に成功し、そのユニット間 MO 相互作用と中心金属の影響を明らかにした。吸収スペクトルにおいては NiTBTAC(SO_2Bu)- C_{60} と似たスペクトル形状が得られたが、MCD スペクトルとバンドデコンボリューションから両者は異なる電子構造を持つことが明らかとなった。更に電気化学測定や DFT 計算からは、TBTAC 中心の MO が Ni 体のものに比べ安定化しており、VOTBTAC- C_{60} はユニット間の相互作用を有するが、その MO 係数は各ユニットに偏っていることが明らかとなった。以上のことから VOTBTAC- C_{60} の分光学的性質は TBTAC の中心金属の影響を強く受けていることが判明した。

第四章ではこれまでに得られている 4 種の複合体 (NiTBTAC(β -OBu)- C_{60} 複合体、NiTBTAC(SO_2Bu)- C_{60} 複合体、VOTBTAC- C_{60} 複合体、NiTBTAC(α -OBu)- C_{60} 複合体)、および参照物質である TBTAC の還元反応中の吸収、MCD スペクトルを測定した。その結果、MO 相互作用を有するとされる複合体においては第一還元によって電子が C_{60} 側に局在化し、その MO 相互作用が解けたと考えられるスペクトル変化が示された。一方、MO 相互作用が発現していないとされる複合体においては、第一還元、第二還元ともに TBTAC と同様の還元過程を示した。以上から複合体のユニット間 MO 相互作用を支持する結果を得ることができた。また第四章においては、還元反応によって同一分子内で MO 相互作用を解消することが出来た。

第五章では新規 Zn trinitrophenyltetraazachlorin- C_{60} (ZnTNTAC- C_{60}) 複合体の合成に成功し、Pc 類縁体骨格の拡張による MO 相互作用への影響を明らかにした。吸収、MCD 測定から ZnTNTAC- C_{60} が TNTAC とは異なる吸収帯を持つことを明らかにし、更に、分子軌道計算により、弱いながらも MO 相互作用を有することが示唆された。ZnTNTAC- C_{60} においては、Nc が Pc と比べ LUMO が若干不安定化しているために相互作用による軌道の MO の係数に著しい偏りが生じ、TBTAC- C_{60} 複合体と比較して、相互作用による吸収帯の強度比と分裂幅が大きく変化していた。また、その偏りがこれまでの複合体と比べて非常に大きいため、溶媒の極性や配位性の違いによって相互作用による MO のエネルギーが変化し、相互作用の程度が敏感に変化することを見出した。

第六章では光スitching ユニットである cyclophanedione (CPD) を有するフタロシアニン、および

C₆₀-Pc(CPD)₃の合成に成功し、その基礎物性を測定した。また、分子軌道計算によって、光スイッチングによる電子構造の変化を予想した。これらの結果を踏まえて光スイッチングの実験を行ったが、今回は期待する構造変化を引き起こすことが出来なかった。励起波長の最適化、測定条件の見直しなどによって光スイッチングを確認することが今後の課題である。

総括すると、本論文では TBTAC-C₆₀ 複合体によって見出された MO 相互作用による Pc の電子構造変化について発展的な研究を行った。脱窒素環付加反応を利用した Pc-C₆₀ 複合体や Pc-(C₆₀)₂ 複合体、金属に VO を用いた VOTBTAC-C₆₀ 複合体、Pc 類縁体ユニットの π 系を拡張した TNTAC-C₆₀ 複合体などの研究から、Pc 類縁体と C₆₀ の近接型複合体はその接合部位、中心金属、 π 系骨格などの要因によって MO 相互作用が変化することを明らかにした。これは、MO 相互作用が各ユニットの相互作用しうる MO のエネルギーの差に敏感であることを示している。また、Pc-C₆₀ 複合体や TNTAC-C₆₀ 複合体においては、溶媒の極性や電解質、カウンターイオンの存在などの外部環境によってその電子構造が変化することも明らかにした。また、これまでに得られていた TBTAC-C₆₀ 複合体を還元しその吸収スペクトルを測定、比較することによって、実験的に MO 相互作用の証拠を得ることに成功した。加えて、この研究においては、還元反応により同一分子内で MO 相互作用を解消することに成功した。更に、上記の研究を元に光スイッチング能を有する Pc-C₆₀ 類縁体の合成と、その MO 相互作用の ON-OFF スwitchingを試みた。dihydropyrene (DHP)-nitrile から光スイッチングユニットを有する Pc および複合体の合成には成功したが、期待する光スイッチングは観測することが出来なかった。励起波長の最適化、測定条件の見直しなどによって MO 相互作用の ON-OFF スwitchingを確認することが今後の課題である。

論文審査の結果の要旨

橋本直明君の論文は、以前に報告された tribenzotetraazachlorin (TBTAC)-C₆₀ 複合体のユニット間分子軌道 (MO) 相互作用の研究を元に、様々な phthalocyanine (Pc) 構造、接合部位を有する複合体の合成と物性解明、および複合体の還元種の分光光学測定から MO 相互作用についてより詳細に研究し、報告したものである。

近年、Pc の研究ではその色素特性、電子構造を制御するためのより挑戦的な方法が模索されている。以前、当研究室では TBTAC-C₆₀ 複合体が、その近接化ゆえ TBTAC と C₆₀ の MO がミキシングし新規の電子構造を有すること、また、置換基の変更によって TBTAC 部位の MO エネルギーを変化させるとユニット間の MO 相互作用は発現しないことを明らかにした。この MO 相互作用による Pc の電子構造の変化は、これまでに報告例のない電子制御法である。

本論文の第二章、第三章、第五章においては、脱窒素環付加反応を利用した新規 Pc-C₆₀ 複合体と Pc-(C₆₀)₂ 複合体、中心金属に VO を有する TBTAC-C₆₀ 複合体、色素部位が環拡張した構造を有する trinaphthotetraazachlorin-C₆₀ 複合体の合成に成功し、分光光学測定、電気化学測定、分子軌道計算などの結果から、そのユニット間相互作用を含む、複合体の電子構造について知見を得ている。これらの複合体の性質から、Pc 類縁体と C₆₀ の近接型複合体はその接合部位、中心金属、 π 系骨格などの要因によって MO 相互作用が変化することを明らかにした。これは、MO 相互作用が各ユニットの相互作用しうる MO のエネルギーの差に大きく依存していることを示している。また、第四章においては、これまでに得られた複合体を還元し、その分光光学測定を行うことにより、実験的にユニット間 MO 相互作用の証拠を得ることに成功した。同時に同一分子内において MO 相互作用を解消することに成功した。第七章においては、これまでに得られた知見を元に同一分子内での MO 相互作用の ON-OFF スイッチングに挑戦した。

以上の研究成果は、Pc 研究における新規電子制御法の開拓に大きく貢献するもので、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、橋本直明君提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。